

über Nacht stehen, wurde am folgenden Tag i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Essigester extrahiert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Essigesterextraktes blieb ein festes Produkt zurück. Das Amid wurde 2mal aus warmem Benzol umkristallisiert. Ausb. 0.17 g. Die Verbindung zersetzt sich beim langsamen Erhitzen bei 117° und schmilzt bei 128°.

$C_{24}H_{36}O_2N_2$ (384.5) Ber. C 74.95 H 9.44 N 7.29 Gef. C 74.89 H 9.62 N 7.33

Absorptionsspektrum: In Alkohol zeigt das Amid die folgenden Maxima:

m μ	226	238	246	257	270	285	303	322
ϵ	30800	32200	34200	28300	10600	17200	23000	17200

55. Erik Hägglund, Hermann Richtzenhain und Elisabeth Dryselius: Über ein methoxylhaltiges Kohlenhydrat im Fichtenholz

[Aus der holzchemischen Abteilung des Schwedischen Holzforschungsinstituts, Stockholm]
(Eingegangen am 15. Oktober 1955)

Herrn Professor Dr. K. Freudenberg zum 70. Geburtstag gewidmet

Aus den sauren Hydrolyseprodukten von Fichtenholz und Fichtenholz-Holocellulose wurden chromatographisch Kohlenhydrate mit einem OCH_3 -Gehalt bis zu 6.5% isoliert. Es wird vermutet, daß es sich um noch unreine methoxylhaltige Aldobionsäuren handelt.

Bei der üblichen Bestimmung des Lignins mit starker Schwefelsäure wird erfahrungsgemäß nicht das gesamte Methoxyl des Fichtenholzes im isolierten Lignin wiedergefunden¹⁾. Die Menge des nicht wiedergefundenen Methoxyls schwankt zwischen 10 und 16% des Gesamtmethoxylgehalts. Dieser liegt bei durchschnittlich 5.1%, wenn das Methoxyl nach Vieböck-Schwappach bestimmt wird. Bei der direkten Bestimmung des gebildeten Methyljodids als Tetramethylammoniumjodid liegt der Wert um etwa 0.2% niedriger, weil nach Th. Ploetz²⁾ und G. Gran³⁾ aus Kohlenhydraten eine Substanz gebildet wird, welche bei der üblichen Bestimmung etwas Methoxyl vortäuscht. Es ist eine weitere Erfahrungstatsache⁴⁾, daß die durch Abbau des Lignins mit Hilfe starker Oxydationsmittel wie Chlor, Chlordioxyd oder Natriumchlorit aus Holz dargestellte Holocellulose trotz negativer Ligninreaktionen noch Methoxyl enthält, dessen Menge bis zu 17% des Holzmethoxyls betragen kann. Diese nach verschiedenen Methoden feststellbare, bisher ungeklärte Methoxylmenge gab u. a. Anlaß zu der Vermutung, daß sie einem „Proto-

¹⁾ K. Freudenberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 754 [1940]; K. Freudenberg, W. Lautsch u. G. Piazzolo, Cellulosechemie **22**, 97 [1944]; K. Storch, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2367 [1935]; Th. Ploetz, Holz Roh- u. Werkstoff **4**, 21 [1941]; E. E. Harris, E. C. Sherrard u. R. L. Mitchell, J. Amer. chem. Soc. **56**, 889 [1934].

²⁾ Unveröffentlicht.

³⁾ Svensk Papperstidn. **56**, 179 [1953].

⁴⁾ E. Hägglund u. O. Sandelin, Papierfabrikant **32**, 253 [1934]; E. Hägglund, Chemistry of Wood, Academic Press Inc. New York 1951, S. 331; G. Jayme u. F. Finck, Cellulosechemie **22**, 102 [1944]; A. v. Wacek u. D. Schroth, Papier **4**, 410 [1950]; Holz Roh- u. Werkstoff **9**, 7 [1951].

lignin“ angehören könne, welches seinen Eigenschaften nach weder eindeutig Lignin noch Polysaccharid zu sein braucht⁵⁾.

A. v. Wacek, F. Zeisler und P. Rieglmayer⁶⁾ stellten kürzlich fest, daß unter den Bedingungen der Ligninbestimmung ein Teil des Holzmethoxyls (0.6 % vom Holz, also etwa 12 % des Gesamtmethoxyls) in Form von Methanol abgespalten wird. Es wurde außerdem gezeigt, daß sowohl aus Guajacolderivaten wie auch aus methylierten Zuckern bei der Behandlung mit 72-proz. Schwefelsäure oder mit 44-proz. Salzsäure wechselnde Mengen Methoxyl als Methanol abgespalten werden können. Eine Aussage über die Bindungsart des nicht im Lignin erfaßbaren Methoxyls ließen diese Versuche jedoch nicht zu.

Da der eine von uns (E. H.) schon bei früheren Untersuchungen⁷⁾ in Hydrolysatzuckern aus Fichtenholz Methoxyl gefunden hatte, das trotz sorgfältiger Reinigung nicht zu entfernen war, nehmen wir an, daß das bei der Ligninbestimmung nicht erfaßbare Methoxyl zumindest teilweise an Kohlenhydrate gebunden ist. Dies ist umso wahrscheinlicher, als aus Hemicellulosen anderer Holzarten bereits methoxylhaltige Spaltprodukte, nämlich mit Pentosen verknüpfte 4-Methyl-glucuronsäure, gefunden wurden⁸⁾.

Um eine Anreicherung des nicht ligninegebundenen Methoxyls zu erzielen, kann man sowohl von Holocellulose wie auch direkt vom Fichtenholz ausgehen. Beide Wege wurden beschritten, doch mußte die Arbeit aus äußeren Gründen vorübergehend unterbrochen werden, so daß jetzt nur ein vorläufiges Ergebnis mitgeteilt werden kann.

Die als Ausgangsmaterial benützte Holocellulose war aus Fichtenholz durch Einwirkung von Natriumchlorit in essigsaurer Lösung (p_H 4) bei 70° mit 75-proz. Ausbeute dargestellt worden und hatte einen Methoxylgehalt von 1.26 %. Sie wurde mit 1 n H_2SO_4 partiell hydrolysiert. Aus dem Hydrolysat läßt sich ein saurer Anteil als Bariumsalz mit einem Methoxylgehalt von ca. 4 % isolieren. Nach Abtrennung des Bariums lassen sich diese sauren Anteile an einer Säule aus gleichen Teilen Aktivkohle und Cellit adsorbieren. Beim Eluieren der Säule mit Wasser bzw. Alkohol steigender Konzentration erhält man verschiedene Fraktionen, von welchen die mit 10-proz. Alkohol auslösliche Fraktion den höchsten Methoxylgehalt, nämlich 6.55 % aufweist, wie aus der nachstehenden Tafel hervorgeht.

Die Ausbeute an Gesamteluat lag bei etwa 53 %, bezogen auf das eingesetzte Bariumsalz mit 19.2 % Barium. In dem nicht eluierbaren Anteil können noch Ligninabbauprodukte vorhanden sein. Die papierchromatographische Untersuchung der einzelnen Fraktionen (Whatman-Papier Nr. 1; Äthylacetat-Essigsäure-Wasser 3:1:3; Besprühung mit Anilinphthalat) ergab, daß

⁵⁾ G. Jayme u. G. Hanke, *Cellulosechemie* **21**, 128 [1943].

⁶⁾ *Mh. Chem.* **85**, 499 [1954]. ⁷⁾ *Biochem. Z.* **206**, 245 [1929].

⁸⁾ M. O'Dwyer, *Biochem. J.* **33**, 713 [1939], **34**, 149 [1940]; J. K. N. Jones u. L. E. Wise, *J. chem. Soc. [London]* **1952**, 2750, 3389, 3598; C. M. Stewart u. D. H. Foster, *Nature [London]* **171**, 792 [1953]; *Australian J. Chem.* **6**, 431 [1953]; G. O. Aspinall, E. I. Hirst u. R. S. Mahomed, *J. chem. Soc. [London]* **1954**, 1734; A. R. N. Gorrod u. J. K. N. Jones, *J. chem. Soc. [London]* **1954**, 2522.

Fraktionierte Elution von sauren Hydrolyseprodukten entspr. 26.6 g Bariumsalz an einer Säule von 255 ccm Aktivkohle-Cellit (1:1)

Fraktion	Lösungsmittel	Angewandte Menge Lösungsmittel in ccm	g	Ausbeute %	OCH ₃ -Gehalt	Farbe
1	Wasser	440	0.111		—	schwachgelb
2	„	1210	4.572	20.75	0.21	„
3	„	1470	0.794		0.47	fast farblos
4	„	520	0.156		2.38	„ „
5	5-proz. Alkohol	1810	1.946	7.32	3.73	„ „
6	10-proz. „	1430	2.581	9.71	6.55	„ „
7	25-proz. „	1900	2.402	9.02	4.68	„ „
8	95-proz. „	3460	0.651	2.45	2.59	„ „
9	50-proz. Essigsäure	1750	0.916	3.44	3.37	dunkelbraun

die Fraktionen 1–3 hauptsächlich einfache Zucker enthielten. Eine in Fraktion 3 bereits schwach auftretende Substanz überwiegt in den Fraktionen 4–6 neben mindestens 3 weiteren, wesentlich langsamer wandernden Substanzen. In den Fraktionen 7 und 8 finden sich nur noch mehrere relativ langsam wandernde Substanzen, welche noch nicht näher untersucht wurden.

Die in Fraktion 6 als Hauptkomponente vorhandene Substanz wurde aus dem Papierchromatogramm wieder ausgelöst und nochmals mit 1 *n* H₂SO₄ hydrolysiert. Hierbei blieb zwar ein großer Teil der Substanz unverändert, aber es entstand dabei – bisher nur papierchromatographisch nachgewiesen – Xylose sowie eine weitere saure Substanz, deren *R_F*-Wert etwas kleiner als der der Rhamnose ist. Wir möchten vermuten, daß es sich um eine methoxylhaltige Uronsäure handelt. Die UV-Absorption der Fraktion 6 ist im Bereich von 250–300 mμ unbedeutend. Es ist daher ausgeschlossen, daß diese Fraktion noch nennenswerte Mengen aromatischer Ligninabbauprodukte enthalten kann.

Um sicher zu sein, daß die bei der Hydrolyse von Holocellulose erhaltenen Produkte keine Sekundärprodukte sind, wurde auch entharztes Fichtenholz hydrolysiert und analog aufgearbeitet. Hierbei wurde ein Bariumsalz mit 3.08 % OCH₃ in einer Menge von 2.3 % des Holzes isoliert. Durch Adsorption an Kohle-Cellit und fraktionierte Elution ließen sich Substanzen isolieren, die in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung mit denjenigen aus der Holocellulose übereinstimmen. Wir hoffen in Kürze über die Konstitution dieser Substanzen noch genauer berichten zu können.

Es erscheint uns aber so gut wie gesichert, daß im Hemicelluloseanteil des Fichtenholzes ebenso wie in dem anderer Holzarten methoxylhaltige Einheiten vom Uronsäure-Typ vorhanden sind.

Beschreibung der Versuche

Hydrolyse der Holocellulose: 500 g Holocellulose werden mit 9 l 1 *n* H₂SO₄ 3 Stdn. gekocht. Nach 24 Stdn. wird vom nicht hydrolysierten Material abfiltriert. Im Filtrat werden etwa 90% der Schwefelsäure mit Bariumcarbonat neutralisiert. Nach Abtrennung der unlöslichen Bariumsalze wird die Lösung auf etwa 1800 ccm eingengt und zur Entfernung organischer Säuren wie Ameisensäure und Essigsäure mit Äther

extrahiert. Nach vollständiger Neutralisation der Schwefelsäure mit Bariumcarbonat und nochmaliger Filtration wird die Lösung auf 500 ccm eingengt und in 5 l absol. Alkohol eingerührt. Man erhält eine Fällung von 27.9 g mit 19.2% Ra und 3.65% OCH_3 . Durch zweimaliges wiederholtes Einengen der Mutterlauge und erneute Fällung mit Alkohol werden nochmals 4.8 bzw. 2.2 g Bariumsalz mit 4.87 bzw. 4.00% OCH_3 erhalten. Eine Lösung von 26.6 g der ersten Fällung wird mittels einer Säule von Amberlite IR 120 vom Barium befreit und anschließend an einer Säule chromatographiert, welche 255 ccm einer Aktivkohle-Cellit-Mischung (1:1) enthält (vergl. die Tafel).

Weiterverarbeitung von Fraktion 6: 103 mg von Fraktion 6 (Uronsäuregehalt 52.4%) werden auf Whatman-Papier Nr. 1 45 Stdn. mit einem Gemisch von Äthylacetat-Essigsäure-Wasser im Verhältnis 3:1:3 chromatographiert. Die Lage der Flecken wird durch Besprühen eines schmalen Streifens festgestellt. Die verschiedenen Komponenten werden für sich aus dem Papier mit Wasser herausgelöst. Die Menge der herausgelösten Hauptkomponente (6.52% OCH_3) beträgt 55 mg. Diese Substanz wird 5 Stdn. mit kochender 1*N* H_2SO_4 hydrolysiert. Nach Neutralisation des Hydrolysats mit Bariumcarbonat, Filtration und Kationenaustausch der erhaltenen Bariumsalzlösung wird die entstehende Lösung erneut chromatographiert. Das Chromatogramm zeigt nun neben dem Fleck des Ausgangsmaterials noch den Fleck der Xylose sowie den einer weiteren Substanz, welche einen etwas kleineren R_F -Wert als Rhamnose besitzt. Die rötliche Färbung beim Besprühen mit Anilinphthalat deutet auf eine Uronsäure hin.

Sowohl die Hauptkomponente der Fraktion 6 wie auch die daraus entstehende Uronsäure sind am Anionenaustauscher Amberlite IR 4B adsorbierbar und können durch Behandlung des Austauschers mit verd. Schwefelsäure wieder herausgelöst werden.

Hydrolyse von Fichtenholz: 1 kg entharztes Fichtenholz wird auf dem Wasserbad 8 Stdn. mit 5 l 1*N* H_2SO_4 hydrolysiert. Das Hydrolysat wird wie oben beschrieben aufgearbeitet. Aus der Bariumsalzfällung werden nach dem Kationenaustausch 22.8 g einer Substanz mit 3.08 % OCH_3 erhalten. Diese läßt sich an Aktivkohle-Cellit analog fraktionieren wie die entsprechende Substanz aus Holocellulose.

56. Hermann Richtzenhain und Bo Alfredsson: Über Ligninmodellsubstanzen

[Aus der holzchemischen Abteilung des Schwedischen Holzforschungsinstituts, Stockholm]
(Eingegangen am 15. Oktober 1955)

Herrn Professor Dr. K. Freudenberg zum 70. Geburtstag gewidmet

Im Zusammenhang mit Versuchen über die Sulfittierung des Lignins wurden Modellsubstanzen aus der Flavan- bzw. Cumaronreihe dargestellt und ihr Verhalten gegenüber Sulfitt- bzw. Hydrogensulfitt untersucht.

Zur Klärung der Frage, welche Gruppierungen innerhalb des Ligninmoleküls mit Sulfitt bzw. Hydrogensulfitt unter Bildung von Ligninsulfonsäure in Reaktion treten, ist in den letzten 20 Jahren eine beträchtliche Anzahl von Modellversuchen durchgeführt worden. Es standen hierbei zwei Auffassungen im Vordergrund. B. Holmberg nahm auf Grund von Versuchen mit α -Phenylcarbinolen an, daß die Ligninsulfonsäure durch Austausch im Lignin vorhandener Carbinolgruppen gegen Sulfogruppen gebildet wird¹⁾. Kurze

¹⁾ Papir-J. 23, 81, 92 [1935]; G. A. Berg u. B. Holmberg, Svensk kem. Tidskr. 47, 257 [1935]; S. Hedén u. B. Holmberg, ebenda 48, 207 [1936]; B. Holmberg, Svensk Papperstidn. 39, Kongreßnummer, S. 113 [1936].